



分析装置・分析技術は、種々の研究分野の発展に貢献するだけでなく、各種製造プロセスにおける工程管理にも幅広く応用され、我々の豊かな生活を支えている。工程管理に用いられる分析装置は、サンプリング法、設置環境への対応など、付加価値を高めるためのきめ細かい改良が加えられている。本稿では、工程管理に用いられている分析装置の例を紹介する。

野村 聡

## 1 はじめに

本稿では、工程管理という視点から分析技術について述べる。分析技術の進歩は、種々の研究分野の発展に貢献してきたばかりではなく、各種製造プロセスにおける工程管理にも幅広く応用され、我々の豊かな生活を支えている。工程管理に用いられる分析技術は、基本的には既存の分析原理を応用したものであり、方法論という側面よりも、サンプリング、設置環境への対応など、周辺部分の改良、工夫という点で付加価値を高めたものが中心である。しかし、“ものづくり”の現場において、材料や製造物が流れている中で、インラインモニターとして、適切な測定を行い、その結果を“ものづくり”の工程にフィードバックさせるためには、きめの細かい対応が必要とされている。本稿では、分析技術として広く普及している電気化学分析と赤外吸収分析の工程管理への応用について、事例をいくつか紹介する。また、最後に吸収分析と多変量解析を組み合わせた工程管理用の分析装置についても紹介する。

## 2 工程管理用の分析装置の特徴

工程管理用の分析装置と、一般の研究用分析装置との顕著な相違について述べる。工程管理用の分析装置は、例えば装置外観という点では堅牢性を優先し、扱うサンプルによっては耐圧、耐熱、あるいは防爆といった安全性も配慮した構造をとる場合が多い。この点はデザインを重視する研究用分析装置とは大きく異なる点である。また、扱うサンプル種は少ないものの、繰り返し多量のサンプルを測定することを要求されるとともに、分析を専門としないオペレーターでも操作が可能のように、シンプルな操作性という点についても配慮がされている。さらに、得られたデータの処理法についても、学術的な

解を求めることよりも、測定データを生産工程へフィードバックできることを主眼においたデータ処理、データ表示方法が優先されている。表1に電気化学分析の代表であるpH分析法(pH計)と、あらゆる形態の試料成分の解析や定量分析に用いられている赤外吸収分析法{フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)}について、工程管理に用いられている場合と研究用に用いられる場合の比較を示す。この表における比較を見ても、上述の相違が見られることがわかる。一方で、一口に工程管理用と言えども、用いられる計測原理は多種多様であり、測定対象も多岐に渡ることから、主にサンプリング方法など装置周辺部について、使用目的に応じたきめ細かな工夫がなされているのも事実である。以降では、具体的な応用例を挙げて、工程管理への分析技術の応用について述べる。

## 3 電気化学センサーの工程管理への適用

### 3.1 pH計の工程管理への適用

工程管理に用いられるpH計は表1でも示したとおり、その構造については装置デザインよりもむしろ堅牢性に重点がおかれ、一般的に大型の表示機能のみを備えたシンプルな構造をとる例が多い。一方で省力化といった観点からは、自動校正、自動洗浄機能を有したものの、さらには測定環境に応じて防爆構造を採用したものなども挙げられる。また、出力部については取り扱いが容易で、変換器の配線工事が容易であるなどの配慮がされているほか、システム構成として引火性サンプルを使用する化学工場などでの使用に備えて、メーターへの電流を制限した本質暗線防爆構造を有するなどの配慮もされているものが多い。また、測定部の電極に関しては、後述のイオン計の応用例とも共通するが、多種多様なサンプルに対応できるように、比較電極には液絡にスリーブを用いたダブルジャンクション型が採用される場合が多い。また逆に、半導体ラインなど超純水のpH測定に

表1 pH計とFTIRにおける工程管理用分析装置と研究室用分析装置の相違

特長	pH計		FTIR	
	工程管理用	研究室用	工程管理用	研究室用
操作性	<ul style="list-style-type: none"> <li>専門知識不要</li> <li>センサーの破損断線表示</li> <li>見やすい大型表示</li> <li>交換簡単カートリッジ式センサー</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>操作性の追求</li> <li>日本語対話形式</li> <li>pHの変化をグラフで表示</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>耐環境性能/安定性の追求 防爆仕様</li> <li>成分別検出限界</li> <li>再現性</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>幅広い利用目的に応える基本性能の追求(分解能, 測定範囲, S/Nなど)</li> </ul>
機能	<ul style="list-style-type: none"> <li>制御出力容易</li> <li>時間比例出力</li> <li>パワーリレー搭載</li> <li>6チャンネル制御出力</li> <li>EEPROMでメモリ内容保護</li> <li>装置の各種状態の表示・出力温度出力も可</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>機能の追求</li> <li>多彩な測定条件設定機能</li> <li>pH以外の測定項目(イオン・導伝率・酸化還元電位)も可</li> <li>データメモリ統計</li> <li>校正日時メモリ</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>プロセス管理機能の充実 測定結果(濃度値)のリアルタイム表示</li> <li>システムの自己診断機能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>データ解析機能の充実</li> <li>パソコン(Windows™)仕様</li> <li>スペクトル検索</li> </ul>
その他	<ul style="list-style-type: none"> <li>無人化無欠測化</li> <li>オプションの校正用ユニットで無人化</li> <li>自動洗浄</li> <li>2本のセンサーで無欠測化</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>設置環境 温度 0~40℃ 湿度 85%以下</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>設置環境 温度 15~30℃ 湿度 70%以下</li> </ul>

は、内部液の溶出を抑える工夫がされており、0.1 μS/cm といった低導電率溶液の測定が可能である。

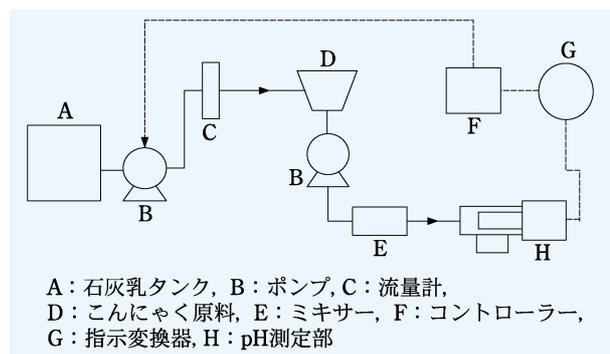
### 3.2 食品製造プロセスにおける pH 計の適用例

食品製造プロセスへの pH 計の適用例として、発酵プロセスにおける pH 制御とこんにゃく製造における pH 制御の例<sup>1)</sup>を紹介する。発酵工業では、微生物の働きを利用して糖やアンモニアなどの原料からアミノ酸や抗生物質、パン酵母の生産、アルコール、味噌、しょうゆ、乳酸品などの様々な物質が生産されている。微生物を生育させる環境条件の中でも、特に pH 環境が生成物の収率に大きく影響を与える。そのため、発酵工場では pH の工程中での管理が重要となる。発酵工程では前処理として発酵槽などのプラント内全体を高温・高圧蒸気で滅菌するが、pH 電極の装着や校正は滅菌操作の前に行われる。このため、pH 電極は滅菌過程において高温・高圧蒸気に曝されることになり、図1に示すような堅牢な金属ボディに覆われた pH 電極が用いられる。また、この pH 電極は比較電極内極液の塩化カリウムの流出を抑えるために、滅菌空気圧供給タイプの比較電極圧補償方式を採用する場合もある。

普段我々が食べているこんにゃくは、原料であるこんにゃく芋に味付けをした後、凝固剤として石灰乳(水酸化カルシウム)を添加して作られる。おいしいこんにゃくを作るキーポイントは、この原料と石灰乳の調合比率にある。そのため、石灰乳の添加量を pH 計で絶えず制御する必要がある。図2にこんにゃく製造プロセスにおける pH 制御の概略図を示す。このほかに、ゆでめんやかまぼこなど加工工場では、食品の保存性を高めるた



図1 発酵槽用 pH 電極



A: 石灰乳タンク, B: ポンプ, C: 流量計, D: こんにゃく原料, E: ミキサー, F: コントローラー, G: 指示変換器, H: pH測定部

図2 こんにゃく製造プロセスにおける pH 制御

め有機酸が添加されており、これらの加工食品においても pH 計が利用されている。

### 3.3 イオン電極の工程管理への適用

イオン電極の工程管理への適用<sup>2),3)</sup>に関しては、上述の pH 計と共通する点が多く見られる。そのほかにも、イオン電極は pH の影響を受けやすく、電極の種類と構造によって使用可能な pH 範囲が決まっている上、さらに共存イオンの妨害影響を受ける場合もある。このため、イオン電極を用いた工程管理用モニターは、サンプルに pH 調整剤や妨害イオンに対するマスキング剤を混合させる構造をとる(図 3)。例えば、めっき工場、精練工場での製造工程の管理で用いられるフッ化物イオンモニターは、試料を定量ポンプでサンプリング槽から吸引して、測定セルの手前でアルミや鉄などの錯体形成を防ぐための pH 調整液(緩衝液)と混合した後、フッ化物イオン電極での連続モニタリングを行う。長期間の連続運転により、配管や測定セルやイオン電極などが汚れた場合には、洗浄液(約 1 モルの塩酸)で洗浄操作を行うが、これらの洗浄操作から校正、そして測定までのすべての分析操作が自動で行われる。なお、イオン電極を利用した自動分析装置は、シンプルな測定フローで

測定対象イオンを連続測定できるため、工程管理のみならず排水モニターとしても広く実用化されている。この場合、装置としての基本構成は変えることなく、電極と混合させる試薬の種類を変えることにより、種々の測定対象に広く対応できるようになっている。

### 3.4 導電率計の工程管理への適用

導電率計も pH 計やイオン計同様に、研究・開発現場では広く用いられている電気化学測定法の一つである。工程管理という点では、半導体工場における超純水のモニター、あるいはフッ化水素酸モニターなどとして用いられている。工程管理に用いられる導電率測定装置は、工程管理以外にも工場排水のモニターなどへ適用される場合が多いため、研究用の導電率計に比べ、測定対象の導伝率はより広い範囲となる。このため、工程管理に用いられる導電率測定装置は、より広い範囲のセル定数のセンサーをそろえ、多岐にわたる測定対象に適用できるようになっている。また、超純水測定に特化した導電率装置の場合、導電率および温度係数をコンピュータにプログラム化し、高精度な測定を簡単に行えるなどの特徴を有するものもある。一方、計器デザイン面でも、これらの導電率測定装置は壁掛形、ポール取り付けなど、設置形態も実際の工程への設置を念頭においた対応がされている。さらに、任意の設定値で上下限を知らせるアラーム機構など、現場設置に必要な機能を備えている。

一方、導電率計は工程管理においては、フッ化水素酸モニターとしても応用されている。これは、フッ化水素酸水溶液が 0.2% 以上の濃度においては、電気伝導率と一次の相関を示すことを利用したものである。このモニターは、半導体業界においてウェハの洗浄工程に用いられるフッ化水素濃度のインライン測定に大きく貢献している。近年、高密度、高集積化の進む半導体産業において、フッ化水素濃度のインラインでの測定要求が高まっており、本モニターの重要度はますます大きくなってきている。本モニターで採用されている導電率計の特長としては、従来の交流 2 極式にかわり、高導電率サンプルに適した電磁誘導式<sup>4)</sup>を採用している点である。電磁誘導式測定法は、樹脂モールドされた 2 対の環状ソレノイドを用い、一方のソレノイドに一定の交流電流を流したときに他方のソレノイドに生じる誘導起電力が、サンプル溶液の導電率に比例することを利用して(図 4a)。このような測定原理での特徴以外にも、インラインで用いることを考慮して、サンプルである洗浄液に触れる電極本体には、フッ化水素酸に侵されにくい、ポリホルムアルデヒド樹脂によるモールドが施されている。また、実際のユーザーでの洗浄方法に応じて、洗浄槽に漬ける浸漬タイプと、洗浄液循環フローに組み込める流通タイプ(図 4b)の二つのタイプが実用化されている。

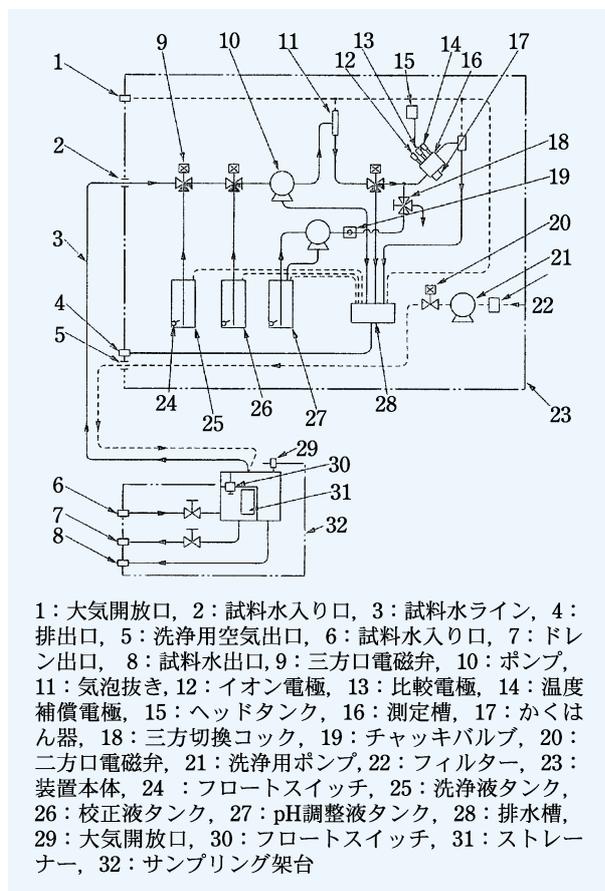


図 3 フッ化物イオン電極を用いたフッ化物イオン自動測定装置のフロー図

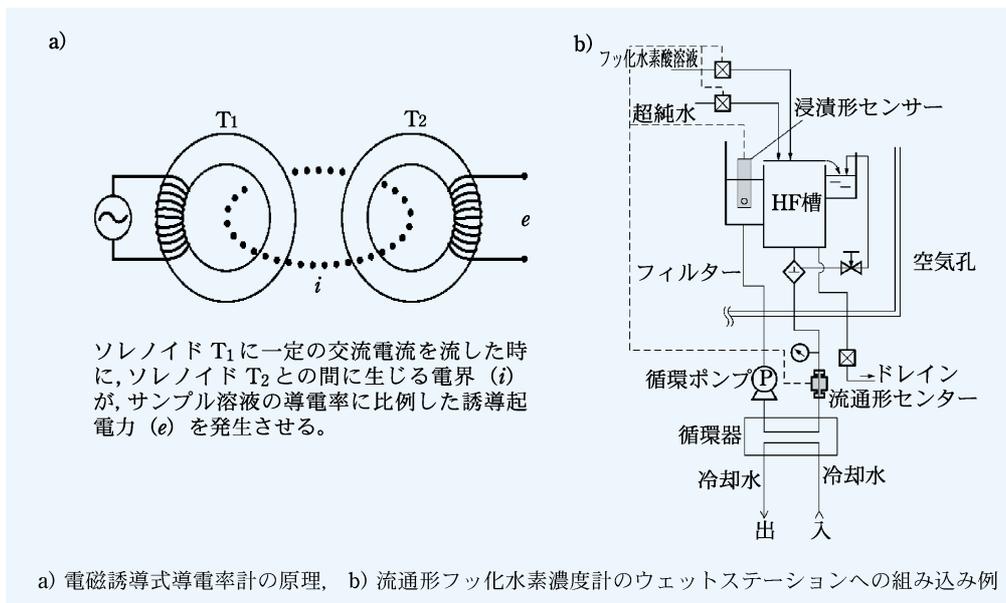


図4 フッ化水素酸モニター

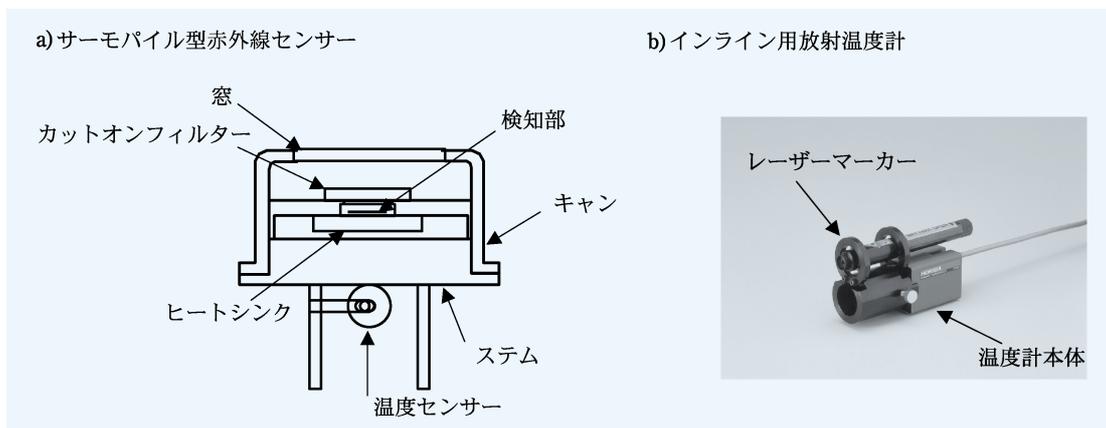


図5 放射温度計

#### 4 赤外線センサーの工程管理への適用

赤外線は、1800年に天文学者F. W. ハーシェルによって発見されて以来、様々な応用技術が開発されてきた。赤外線は、波長が0.1 mmの遠赤外線から1  $\mu\text{m}$ の近赤外線まで非常に幅広く分布しており、用途に合わせて種々の波長の赤外線が利用されている。計測分野では、赤外線と物質との相互作用を利用して、形状、温度、組成など物理化学的な状態を測定したり、得られたデータを伝送するために使われている。赤外吸収を利用した分析装置として、ここでは赤外線放射温度計、FTIRにおける応用例を紹介する。

##### 4.1 赤外線放射温度計

赤外線放射温度計<sup>5)</sup>は、低温領域の輻射だけを効率的に透過する多層膜干渉フィルターを窓材としたサーモパ

イル赤外線センサー（図5a）から構成されている。この放射温度計は、センサーをサンプルに直接接触させることなく温度を測定できるということが最大の特長である。図5bに工程管理用の放射温度計を示す。サーモパイル型センサーは応答速度が速く、手のひら程度まで小型化が可能であるため、食品や電子部品などの生産現場に簡単に設置され、動いている物体の温度監視に効力を発揮している。センサーで得られた信号は増幅後、リニアな温度目盛りに変換し、生産ラインに温度制御用のアナログ信号を供給するなどの機能を合体させることで、生産プロセスの制御系にリアルタイムにフィードバックすることができる。一方、赤外線放射温度計を生産ラインに取り付けるとき、被測定物のどこを測定しているかが肉眼で確認できないために、測定誤差が大きくなってしまったり、極端な場合は全く別のものの温度を測ってしまうミスを犯すことがある。とくに、距離が遠

かったりサンプルが小さい場合に問題となる。そこで、赤色レーザーを内蔵した照準器（レーザーマーカー）を本体に取り付けることによって、測定領域を肉眼で確認することができ、精度の高い測定を可能にしている。レーザーマーカーは位置確認がすめば本体からはずし、別の本体とも共有することもできるので、小型化と同時に計測系全体の費用削減につなげることも可能である。図6に赤外線放射温度計の製造工程への適用例を示す。

#### 4.2 FTIR による半導体向けガス分析装置

FTIR の測定対象は多岐に渡るが、近年半導体プロセス向けガス分析装置としての応用が普及しつつある<sup>6)</sup>。FTIR によるガス分析装置は、半導体生産プロセスにお

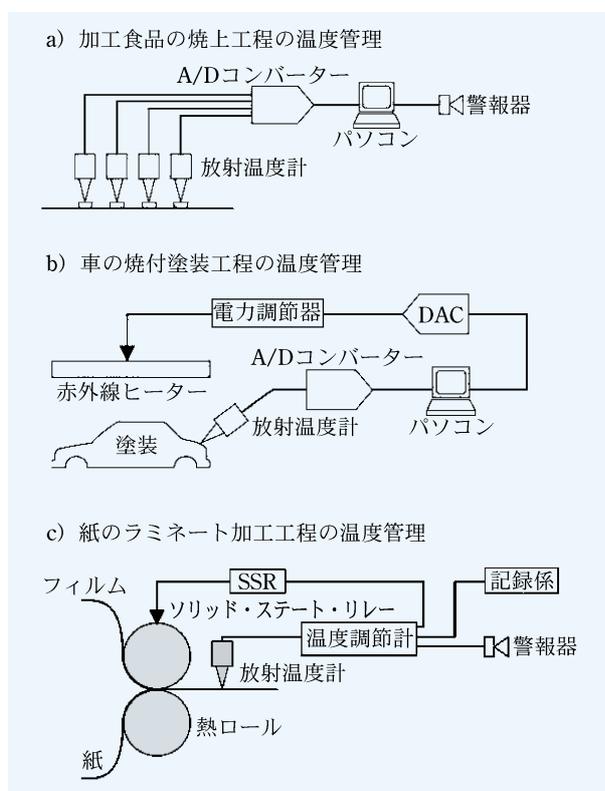


図6 放射温度計の製造工程への適用例

いて、起点のガス原料生産から終点のガス排出まで、プロセス中の多くのステップで活用できる（図7）。

本装置の大きな特徴は、半導体プロセス中のある工程の前後におけるガス濃度の比較を効率的に行えるように、2種類の光路長（例えば10 mと1 cmなど）のガスセルを装備できる点である（図8）。2種のガスセルを装備することで、下記の応用例で述べるようなCVD (chemical vapor deposition) 工程や除害工程前後のガス濃度の比較を容易に行うことができる。本装置の特長としては、そのほかにも高速高感度であるMCT (mercury cadmium telluride) 検出器を用いたり、多種のガスを連続同時多成分分析できるように、多変量解析を導入している点なども挙げられる。

本装置の具体的な応用として、PFCs (perfluoro compounds) 除害装置の除害効率とプラズマCVD工程におけるクリーニングガスのモニタリング例について述べる。一般的に、PFCsは大気放出される前に除害設備を通る。除害装置の前後を通過するPFCsをモニタリングすることで、除害効率を最大とする条件を見いだすことが可能である。同時に、除害装置の稼動状況のモニタリングも可能である。一方で、CVD装置のクリーニングには主にPFCsの一つである $C_2F_6$ や $NF_3$ が使用されている。 $NF_3$ 導入に当たり解決すべき課題は、排出ガスに $NO_x$ が発生することである。平行平板型プラズマ

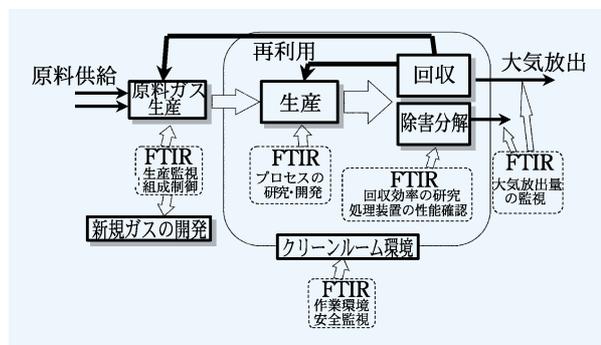


図7 フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) の半導体プロセスへの適用例

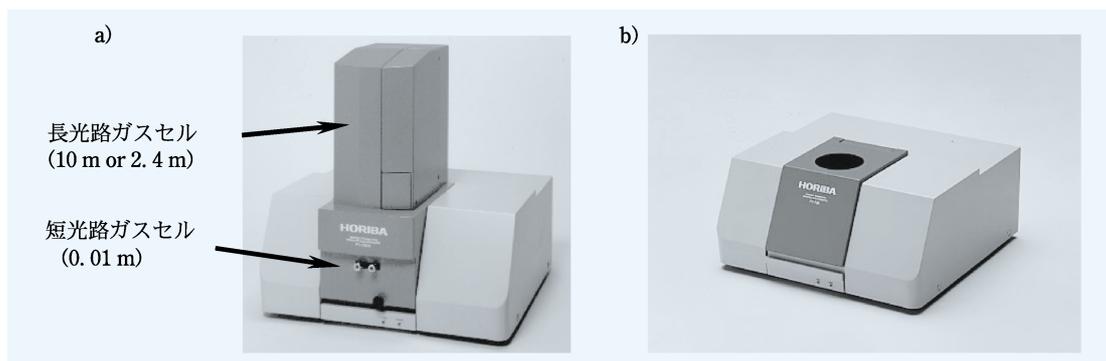


図8 半導体ガス分析用FTIR (a) および従来のFTIR (b)

CVD 装置に  $\text{NF}_3$  を供給し、このときの排ガス中  $\text{NF}_3$  を計測することで、 $\text{NO}_x$  排出濃度を最小とするクリーニング条件をリアルタイムに制御できる可能性がある。

なお、工程管理という視点とは異なるが、近年半導体プロセスにおいては排出ガス中の PFCs を回収装置によりリサイクルするという研究も進められており、今後は環境面での本装置の貢献も期待できる。同様に、環境という観点からは、大気中への PFCs の排出は厳しく監視される対象であり、さらには半導体デバイス生産に携わる現場の作業者の安全および健康を維持するために、作業環境監視の需要が高まっている。このように、FTIR による半導体プロセス中でのガス計測は、半導体プロセスの生産性向上に寄与するとともに、環境および安全という観点からの活用も含め、半導体分野におけるより幅広い応用が期待される。

#### 4.3 赤外分光を用いた鉄鋼中の炭素・硫黄分析装置

鉄鋼中の炭素・硫黄分析装置<sup>7)</sup>は、鉄鋼サンプルを高周波誘導加熱炉によって酸素気流中で加熱したときに生じる  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  を、赤外吸収により分析するガス分析装置である。測定原理は非分散型赤外検出器を採用しており、サンプルを燃焼させることで微量の炭素や硫黄成分を迅速に検出することができる(図9)。鉄鋼製造工程においては、非常に多くの成分について定量分析が必要となり、各工程で必要な分析対象成分に応じて、蛍光 X 線分析法や発光分析法などの固体分析法も用いられている。しかし、その工程の中では、蛍光 X 線分析法や発光分析法では検出できない微量な炭素、硫黄成分の検出が要求され、この要求を満たすために、赤外分光

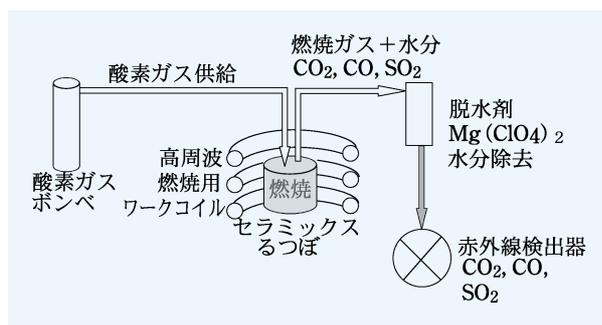


図9 赤外分光を用いた鉄鋼中の炭素・硫黄分析のフロー図

を用いた鉄鋼中の炭素・硫黄分析装置は重要な位置を占めている。

本装置は、研究開発用として見た場合にも、サンプルの燃焼をはじめとして、測定の自動化が図られた付加価値の高い分析装置である。特に、高温でサンプルを燃焼させて測定するために、自動化はオペレーターの安全確保という点でも重要である。一方で、本装置を工程管理に用いるために、オペレーターの介在する作業を徹底的に排除できるシステムが実用化されている。具体的には、外部の自動試料調製機構・自動供給機構と接続することにより、全自動無人化が可能であり、さらに無人化対応のために状態表示・アラーム表示、あるいは管理用上位計算機で運転状態を診断できるなどの対応がされている。なお、工程管理という観点での鉄鋼中の微量成分の分析では、炭素、硫黄のほかに、微量ガス(酸素、水素、窒素)の測定も重要である。この場合、サンプルを溶融させこれらのガスを発生させ、近赤外吸光にて分析が行われており、鉄鋼のみならずセラミック製造プロセスにも応用されている<sup>8)</sup>。近年、鉄鋼生産の中心が東南アジアの各国へと移りつつある中で、日本の鉄鋼業が生き残るためには、より高品質で高付加価値の鉄鋼を開発し生産することが重要となっている。本装置が、このような重要な課題に対応する上で大変重要な役割を果たすことが期待できる。

#### 5 吸収分光分析を用いた半導体向けインライン薬液モニター

最後に、吸光分析と多変量解析を組み合わせ実現した、半導体プロセス向けインライン薬液モニター<sup>9)</sup>を紹介する。半導体業界では、表2に示すような種々の成分からなる薬液が用いられている。近年、半導体製造工程においては、洗浄液濃度をモニターするだけでなく、洗浄液中の薬液濃度を一定に保つためのシステムにも組み込まれるようになっており、薬液モニターの重要度は非常に高くなっている。

半導体業界における洗浄液濃度測定においては、表2に示すような複数種の試薬からなる洗浄液中の個々の試薬濃度を個別に知ることが重要である。これらの試薬の吸光分析は、対象成分が1成分の場合には比較的簡単に行うことができる。しかし、表2に示すような複数

表2 半導体プロセスで使われる洗浄液

略称	SC1	SC2	SPM	DHF
名称	アンモニア 過酸化水素混合液	塩酸 過酸化水素混合液	硫酸 過酸化水素混合液	希フッ化水素酸
成分	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$
用途	粒子除去に効果的(一部の金属がウェーハ表面に残りやすい)	金属汚染除去に効果的(粒子除去に効果が少ない)	有機物除去に効果的	汚染除去に効果的(ベアウェーハでは粒子付着が起りやすい)

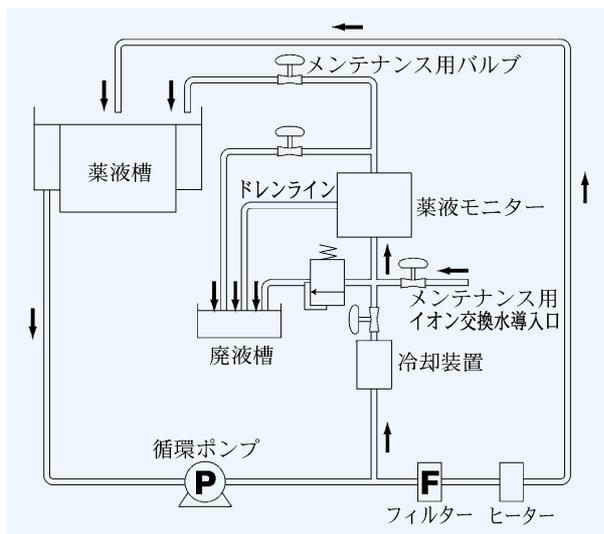


図 10 薬液濃度モニターのインラインへの適用例

の成分からなる混合溶液における吸光分析では、それぞれの成分が干渉し合い、個々の成分ごとに吸光度を分離して測定することが難しくなる。そこで、これらの混合溶液のいくつかの波長の吸光度を測定し、それらの値を多変量解析することで、個々の薬液成分の濃度を導く手法が採用されている。多変量解析法としては、計算精度が良い PLSR (partial least square regression) 法を採用して、ある組成範囲の組み合わせのデータをあらかじめ採取しておき、その中から薬液成分ごとの特徴的なデータ変化を解析することにより、対象となる薬液の濃度を求めている。また本装置では薬液の吸収スペクトルは温度の影響を受けるため、温度による影響も考慮した温度補償型多変量解析法を採用し、温度影響の少ない測定を実現している。

さらに本装置は、反応性の高い薬液を分析部に導入するため、電源部を分析部と分離し、薬液濃度モニターのインラインへの適用時の安全性を高めている。また、薬液のサンプリング部を光学系と分離することで、光学部品の腐食性ガスによる劣化を防いでいる。

図10に本装置の設置例を示す。近年半導体工場において、洗浄液濃度モニター結果をフィードバックして薬

液を自動的に補充し、濃度を一定に保つといった管理が普及している。洗浄液濃度の最適なフィードバックを制御するためには、本装置が今後も多に貢献してゆくことが期待できる。

## 6 おわりに

工程管理に用いられる分析技術として、電気化学分析と赤外吸収分析の工程管理への応用、さらに吸光分析と多変量解析を組み合わせた工程管理用の分析装置についても紹介した。設置環境、扱うサンプルの種類や量、装置を扱うオペレーターの分析に対する知識、さらには得られたデータの活用法などの点で、一般の分析装置に比べてきめ細かな配慮がなされていることがわかりただけだかと思う。紹介できた分析技術、分析装置は限られた一部のものではあるが、工程管理に携わる方々に対して、なんらかの参考になれば幸いである。

## 文 献

- 1) 足利一彦：食品と科学，7, 93 (1989).
- 2) “分析機器の手引き第4版”，(1992)，(日本分析機器工業会)。
- 3) 堀場製作所：日本実用新案広報，平02-10456 (1982. 07. 06)。
- 4) 堀場製作所：日本特許公開広報，平04-361168 (1991. 06. 08)。
- 5) 松田耕一郎：“新編 温度計の正しい使い方”，日本電気計測器工業会編，p. 179, p. 239 (1997)，(日本工業出版)。
- 6) 北野康史：オートメーション，45, 67 (2000)。
- 7) 伴 弘一：まてりあ，33, 391 (1994)。
- 8) S. Tanaka, J. Okayama, H. Uchihara, M. Ikeda: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **106**, 1031 (1998)。
- 9) 西條 豊，横山一成，井上 克：電子材料，8, 57 (1998)。



野村 聡 (Satoshi NOMURA)

㈱堀場製作所 (〒601-8510 京都大学南区吉祥院宮ノ東町2)。京都大学大学院理学研究科博士後期課程中退。工学博士。現在の研究テーマ 電気化学センサーの開発と分析的応用。趣味 フルートを吹くこと、南フランスを旅すること。

E-mail: nomura-s@horiba.co.jp